

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-297451

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和62年(1987)12月24日

C 23 C 4/04  
4/186686-4K  
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 セラミック溶射材料および溶射方法

⑮特 願 昭61-141186

⑯出 願 昭61(1986)6月16日

⑰発明者 成田 雄司 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社  
中央技術研究所内  
⑱発明者 鈴木 隆夫 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社  
中央技術研究所内  
⑲出願人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳代理人 弁理士 溝上 満好 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セラミック溶射材料および溶射方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1)  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成ることを特徴とするセラミック溶射材料。
- (2) 事前処理を含む一連のセラミック溶射過程において、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成るセラミック溶射材料の溶射時あるいは／及び溶射直後に基材を550～200℃に保持しつつ、皮膜表面を1300℃未満で一旦加熱処理することを特徴とするセラミック溶射方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、プラズマガンを用いたセラミック溶射に使用するセラミック溶射材料およびそのセラミック溶射材料を用いて溶射する方法に関するものである。

## (従来技術およびその問題点)

金属材料への溶射によるセラミック被覆は、材料の耐熱性、断熱性及び高温下の耐食性を向上させるための有力な手法であり、近年、エネルギー有効利用等に関連した種々の装置部材に適用されている。しかし、適用拡大と共に使用条件は苛酷化し、そのために皮膜の緻密性と結合性をさらに向上させる必要がある。とくに、これら緻密性と結合性を同時に満たし、被覆効果を持続させる点で、セラミック皮膜自体の密着力を高める必要がある。

このため、従来から溶射材粒子の熔融状態や液滴としての飛行状態について、溶射火炎の形成条件(例えば熱量や運動量)、施工条件(例えば溶射距離)の機器改善や方法改善の面で改良が進め

られてきた。

また、溶射時に飛行する液滴は、基材（金属材料）上で積層して皮膜を形成するが、個々の液滴は一種のインターロック状態で基材や積層膜（1個の液滴からなる薄膜の仮称）に結合すると言われており、このインターロック状態を改善することが重要である。即ち、溶射におけるインターロック状態とは、単に評価指針である密着力の背景をなすものではなく、個々の液滴が形成する積層膜の緻密性と結合性の根幹をなす組織形態である。

このインターロック効果を高めるため、従来はセラミック溶射に関して以下の方法が行われていた。

（従来例1）

ショットブラストによる基材面の粗面化あるいは/及び有機溶剤による洗浄（第2図）。

しかし、このような方法ではセラミック層1と基材2間の熱物性差（熱歪みの発生）により、剥離し易い。

（従来例2）

二次加工するので、処理できる基材形状等の制約と、経済性の点で汎用性にかける。とくに、セラミック層1が緻密層5と未処理層6の二層を形成するので、セラミック層1自体の密着力向上は達成できない。

（従来例5）

溶射材料（粉体粒子）の表面をニッケルメッキして熱処理することによって例えば $ZrO_2-NiO-Ni$ 系複合基粒子を得、これを溶射する方法（日本溶射協会第33回学術講演大会概要集、第6図）。

しかし、この方法は皮膜中に中間生成物（例えば $MgNiO_2$ ）を二次形成するもので、二次生成物が結合層として皮膜を強化するが、セラミック皮膜本来の特性である耐熱性の点で劣る。

このように従来法では、一定の改善効果が認められて個々に使用されているが、苛酷化する使用条件に必ずしも適合しない。

そこで、本発明者等は種々のセラミック溶射皮膜の組織形態を詳細に検討した結果、金属粉とセラミック粉の混合物を溶射することによって、所

上記従来例1の熱歪みを緩和する目的でNi基、Co基の合金を事前に下地溶射（アンダーコート）する方法（第3図）。

しかし、この方法では熱サイクルを与えた場合にセラミック層1ではがれ易い。図中3はアンダーコート層である。

（従来例3）

上記従来例2における皮膜内の熱膨張差を緩和するため上記合金とセラミックの混合したサーメット層4を介在させる方法、あるいは、サーメット層4中の積層段階で金属/セラミックの比率を細分化して積層する方法（第4図）。

しかし、この皮膜は金属の介在する積層域で基材2と良好な密着力を得ているのみで、セラミック層1で剥離が進行する。

（従来例4）

セラミック層を溶射形成後、レーザー照射してセラミック表面を緻密化する方法（特開昭59-96273号、第5図）。

しかし、この方法ではレーザー照射機を設置して

要の目的を達成することができることを知見したのである（第1図）。

なお、従来のサーメット溶射材料と呼ばれているものは、例えばNi基、Co基の合金粉とTiN、WC等の炭窒化系セラミック粉との混合粉で、本発明趣旨の酸化物系セラミックとは異なるものである。

また、本発明者等が先に開示した特開昭56-59679号は、材質に関し、窯炉と同系統の補修材料であって、本発明はこれと異なり、膜厚1mm程度の表面被覆を趣旨とする溶射材料である。

さらに、使用前のイニシャルの皮膜として緻密性を高めるためには、皮膜を含む基材の熱処理が有効である。溶射皮膜の熱処理法は一般にフュージングと言われ、主に自溶性合金の溶射皮膜に施される方法である。従来のこの方法は溶射後再度ガスバーナーで皮膜表面を溶融させ、気孔の密封化と合金成分の基材への拡散を促す方法で、通常800～900℃に加熱放冷する。しかし、このような方法の本発明に係るセラミック皮膜に適用することは以下の理由で不可能である。

① 一旦、冷却させた皮膜を急熱急冷するためセラミック層が剥離する。

② 皮膜中の残存金属相で急激な酸化を引き起こし、皮膜組織を破壊する。

そこで、本発明方法の検討で上記材料を用い、かつ前処理を含む一連の溶射工程で、基材も皮膜も同時加熱することが有効であることを見出したのである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の第 1 は、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくは  $NiO$  系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末 100 vol % に対して 1 ~ 10 vol % 添加して成ることを要旨とするセラミック溶射材料である。

即ち、これらセラミック、個々の粉末（以下「 $M0_x$ 」という）に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素の粉末（以下「 $M$ 」という）を添加混合して本発明の溶射材料は構成されるのである。これらのセラミック粉に同一元素の金属粉を配合す

るのは、以下の理由による。

① 金属粉の部分的な酸化燃焼により、セラミック粒子の溶融を促す。

② 酸化燃焼した金属から微小な、しかも同一組成のセラミック液滴が積層され、セラミック皮膜を緻密化し、結合性が高まる。

③ 未酸化あるいは不完全酸化の金属粒子とセラミック粒子とは液滴の状態で互によく濡れ弱い場合もあって、相互に良好なインターロック状態の層を形成する。

④ セラミック皮膜中に残存する金属相は相対的に可塑性に富み、しかも溶射積層する凝固過程で隣接するセラミック相に残留圧力を付与し、結合力を高める。

⑤ 使用過程あるいは熱処理によって皮膜中残存金属相の溶融と酸化が進行し、皮膜の気孔が減少して結合力が高まり、また、皮膜中セラミックの微小クラックの伸展を防止し結合力を維持する。

⑥ 未酸化あるいは不完全酸化の金属粒の液滴は

金属材料である基材あるいはアンダーコート面に濡れ易く、セラミック層の密着を促進する。

とくに、溶射粉末の配合量を次のように厳密に調整することによってこれら皮膜の良好な結合状態が得られ、密着性向上がより効果的に達成できる。

$M$  の添加量を 1 ~ 10 vol % とする。これは  $M0_x$  100 vol % に対する外掛比率で、かつ、 $M0_x$  粉の嵩比重（概ね 1.0）に対し、それぞれの  $M$  粉の嵩比重で換算した値を充当する。1 vol % 未満の配合では大半が燃焼し尽くし、所要の金属相を含む皮膜は得られないからである。また、10 vol % 以上では皮膜全体の耐熱性が著しく低下するからである。溶射火災の条件はセラミックの溶射に主体をおくため、過剰な熱量によって  $M$  粉は過熱状態となって多量の気泡を生じせしめる。

一方、溶射に供する  $M$ 、 $M0_x$  粉末それぞれの組成上の純度は、原則として 95 % 以上でなければならない。

$M$  粉の場合、不純成分は C、Fe、Si、Mn、S 等

であり、多くは製造過程で混入し、溶射後所要のセラミック層とは別に酸化物相を作り易い。また、これらが固溶成分であっても、溶射時の酸化過程で吸熱反応やガス化反応を起こすものもあり、皮膜中に欠陥を生ぜしめる。

$M0_x$  粉の場合も同様であるが、ただし、固溶体として単一の鉱物学的な相（鉱物相）を形成する範囲内では問題はない。例えば  $ZrO_2$  粉末中の  $Y_2O_3$  成分や  $CaO$  成分等、あるいは  $Al_2O_3$  粉末中の  $TiO_2$  成分は別個の酸化物相とはならず、ある組成範囲でそれぞれの主成分相内の陽イオンとして固溶するので、鉱物相安定性を高めている。もちろん、溶射後にセラミック相中で Zr あるいは Al が付与され固溶度が低下しても諸物性に与える影響は小さく、むしろ、皮膜としては膜中の金属相とセラミック相とのインターロックによる効果が大きく現われる。

なお、溶射粉末の粒度は下記の範囲内であることが望ましい。

通常、酸化物セラミック粉末の粒度は 15 ~

100 $\mu$ mの範囲にあり、これに対し金属粉の粒度を5～50 $\mu$ mとするのである。

5 $\mu$ m未満では溶射時に燃焼飛散し易く、膜形成に所要の相をつくらないからである。また、50 $\mu$ m以上では粗大な独立した金属相を形成して点状欠陥を形成し易く、低融劣化を招くからである。特に、金属相の均等な酸化、未酸化相の分散を図る上では、望ましくは $M_0x$ 粉とM粉はそれぞれ40～80 $\mu$ m、10～20 $\mu$ mの範囲がよい。

以上のように、本発明ではいわば疑似サーマット皮膜を形成することで、セラミック皮膜としての耐熱性を保持した密着性の高い溶射加工が達成できる。なお、第1図中10は疑似サーマット層を示す。

次に、本発明の第2は、事前処理を含む一連のセラミック溶射過程において、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1

～10vol%添加して成るセラミック溶射材料の溶射時あるいは／及び溶射直後に基材を550～200℃に保持しつつ、皮膜表面を1300℃未満で一旦加熱処理することを要旨とするセラミック溶射方法である。

本発明の溶射方法は、一連の溶射工程で基材と皮膜を同時に加熱状態にするのである。基材については550℃～200℃の範囲で溶射前から加熱状態にしてこれを保持する。そして、この状態で皮膜形成した後、さらに皮膜最表面の温度を1300℃未満の範囲で昇熱して冷却し、材料温度が200℃に下がった後に全体を放冷するのである。

基材の予熱温度は各部位の平均温度を意味するが、550℃を超えると熱変質が促進される場合がある。また、200℃未満では基材と皮膜間で剥離が生じ易い。

皮膜の表面の温度はM粉の融点以下で、軟化領域内の温度であり、金属相の急激な酸化を抑制し、同時に基材と皮膜表面の温度差を1300℃未満

に抑えるので剥離防止に効果がある。M粉の酸化反応作用を勘案すれば、多くは700～1000℃の処理温度で十分に目的は達せられる。

熱処理時の昇降温速度は1～5℃/minに調整することが望ましい。1℃/min未満では、作業能率を阻害するからである。とくに、昇温時の酸化速度あるいは降温時の熱歪みの緩和を図るために5℃/min以下にする必要がある。もちろん上記趣旨を留意する必要がある基材の予熱段階や200℃以下の放冷段階では、調整は不要である。また、皮膜の熱処理としては、不必要な熱衝撃を与えない意味で溶射直後に処理開始するのも当然の処理である。

このような熱処理の熱源としては電気炉内雰囲気、赤外線ヒーター、溶射フレーム、あるいは基材の抵抗発熱(特開昭58-216756号)等が有効である。

これら熱源は、基材加熱用と皮膜表面加熱用として、別個にもちいる。熱処理の作業能率を確保する上では、電気炉内で基材を予熱状態にして溶

射加工を施し、溶射ガンフレームで皮膜表面を加熱することが最も有利といえる。本発明では金属粉Mが10vol%以下であるので未溶融で飛散する材料による爆発等の問題は全くない。

以上のような疑似サーマット皮膜を熱処理すれば、熱処理の昇降温過程で皮膜中の残存金属粉Mは徐々に酸化し、微小な $M_0x$ 相を晶出するので皮膜中気孔が減少し、緻密化したセラミック皮膜を形成でき密着力は低下しない。

もちろん、これら一連の熱処理をしない皮膜についても、使用温度に対応して表面部分では同等の変化が生じるのでセラミック皮膜としての耐熱性、緻密化に伴う強度保持の点で何ら問題が生じることはない。

#### (作 用)

本発明は、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成るセラミック溶射材料及び事前処理を

含む一連のセラミック溶射過程において、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiO_2$ もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成るセラミック溶射材料の溶射時あるいは／及び溶射直後に基材を550～200℃に保持しつつ、皮膜表面を1300℃未満で一旦加熱処理するものである為、皮膜の良好な結合状態が得られて密着性が良好となる。

#### (実施例)

以下本発明によるセラミック溶射皮膜の実施例を示す。

使用した溶射機は粉体外部送給機能を持つプラズマジェットガンで、Ar、 $N_2$ 及び $H_2$ ガスの組合せを作動ガスとした。出力電流は600A～900Aの範囲において40～50kwの出力でプラズマを作動させた。ただし、個々の条件はセラミック材質系内ですべて一定とした。

また、作動条件と共に、粉体（溶射材）送給量、

溶射ガン走査速度及び溶射距離も同一材質内では一定にした。基材はSS-41もしくはSUS-304で、形状は50×150×3.2(mm)の一定形状とした。基材の事前処理としてはアルミナグリットでブラストし、アセトン液で洗浄した。さらにセラミック層（トップコート）被覆間にNiCrAlY系合金粉を下地溶射し、100～150μmのアンダーコート上に本発明法の材料、従来材料を溶射した。

熱処理法としては、基材加熱は電気炉もしくは基材抵抗加熱方式で実施し、溶射中あるいは皮膜表面加熱中に基材反対面の温度を維持するため、40～60ℓ/min量のArガスでガス冷却した。皮膜表面の加熱は赤外線ヒーターを用いた。昇降温の調整は、非接触型の温度系での計測でヒーター出力を調整した。

また、得られた皮膜の密着力は、断面積2cm<sup>2</sup>のボルト（SS-41）をエポキシ樹脂で固定し、トルクレンチでねじり強さを測定した時のトルクをもって数値化し、従来法による皮膜の密着力指

数を100としてこれとの比で示した。

なお、従来法による皮膜は測定時、90%以上セラミック皮膜内で剥離し、本発明法の皮膜では測定時に85%以上セラミック層とアンダーコート界面で剥離した。

気孔量は上記測定で得られた剥離膜を、300℃で樹脂を焼却することによって得られたものを用い、水銀圧入方式のポロシメーターで得られた積算気孔量で示した。従来法による皮膜の気孔量を100としてこれとの比で示した。ただし、サンプルの回収法から明かなように実際の従来法の気孔量はポロシメーターで得られた数値より一様に多孔質と言える。

本発明による皮膜性状を従来例との対比で第1表～第3表に示す。これらの結果、密着性や緻密性の点で改善効果が著しく、膜内の結合力も向上していると容易に推定できる。

〔その1（第1表）〕

金属Zr粉（純度：98%）を5～40μmの粒径に調整したものを配合量2～10vol%の割合

で $ZrO_2$ 粉（純度：99%）に均一混合して溶射材料とし、Ar- $H_2$ プラズマでSUS-304基材（下地処理後）に溶射し、厚さ500μmの被覆を施した。この結果、下記第1表に示す如く約20%量の気孔が軽減し、密着力が約2倍に向上した。

第1表

（本発明例）

項 目		皮 膜			
溶射材料	金 属 粉 (外 掛 配 合 vol%)	Zr (5)	Zr (2)	Zr (10)	Zr (5)
	セラミック 粉	$ZrO_2$	$ZrO_2$	$ZrO_2$	$ZrO_2$ (*)
皮膜の 鋳物相	主 成 分	$ZrO_2$	$ZrO_2$	$ZrO_2$	$ZrO_2$
	副 成 分	Zr	Zr (tr)	Zr	Zr (tr)
皮膜の 熱処理	皮膜表面 温度(℃)				1100
	基材保熱 温度(℃)				500
気 孔 量 比		82	84	80	75
密 着 力 比		193	180	190	210

\* :  $Y_2O_3$  4%

第 1 表

(従 来 例)

項 目		①	②
溶射材料	金 属 粉 (外 掛 配合 vol%)	—	—
	セラミック 粉	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (*)
皮膜の 鉱物相	主 成 分	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
	副 成 分	—	—
皮膜の 熱処理	皮 膜 表 面 温 度 (°C)	—	—
	基 材 保 熱 温 度 (°C)	—	—
気 孔 量 比		100	96
密 着 力 比		100	120

\*: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 %

(その 2 (第 2 表))

金属Al粉(純度: 97%)を30~50 μmの  
粒径に調整したものを、配合量を変えてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
(通常ホワイトアルミナ)に均一混合して溶射材  
料とし、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> プラズマでSS-41基材(下地

第 2 表

(本発明例)

項 目		①	②	③	④
溶射材料	金 属 粉 (外 掛 配合 vol%)	Al (5)	Al (5)	Al (10)	Al (5)
	セラミック 粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)
皮膜の 鉱物相	主 成 分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	副 成 分		Al (tr)	Al	
皮膜の 熱処理	皮 膜 表 面 温 度 (°C)	700			
	基 材 保 熱 温 度 (°C)	500			
気 孔 量 比		70	80	75	90
密 着 力 比		300	200	250	180

\*: TiO<sub>2</sub> 2.4 %

処理後)に溶射し、厚さ750 μmの被覆を施した。

この結果、下記第2表に示す如く最大25%量の  
気孔軽減が認められ密着力が約2~3倍に向上  
した。更に、比較例として、2.4 %TiO<sub>2</sub>含有アル  
ミナ(通常グレイアルミナ)及びTiO<sub>2</sub>量13%で  
TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(チタン酸アルミナ)を含むアルミナ  
系粉末について5 vol %のAl粉を添加した材料に  
よる皮膜ではTiO<sub>2</sub>量が多い場合緻密化するもの  
の必ずしも密着性は向上しなかった。

また、一部熱処理を施した被覆サンプルでは密  
着力は著しく向上した。

第 2 表

(従来例・比較例)

項 目		皮 膜		( 従 来 例 )		( 比 較 例 )	
		①	②	⑤	⑥		
溶射材料	金 属 粉 ( 外 掛 配 合 vol% )	—	—	Al ( 5 )	Al-Mn 合 金 ( 5 )		
	セラミック 粉	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( * )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
皮膜の 鉱物相	主 成 分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	副 成 分	—	—	☆	☆☆		
皮膜の 熱処理	皮 膜 表 面 温 度 ( °C )	—	700	—	—		
	基 材 保 熱 温 度 ( °C )	—	500	—	—		
気 孔 量 比		100	95	97	90		
密 着 力 比		100	120	105	98		

\*: TiO<sub>2</sub>13% ☆: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・TiO<sub>2</sub>  
☆☆: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MnO

(その 3 (第 3 表))

純度が91.3%以上のCr粉、Ti粉、Ni粉で5~  
50 μmに調整したものを配合量2 vol %の割合  
でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、TiO<sub>2</sub>粉に均一混合して溶射材料とし、

## 第 3 表

SS-41 基材（下地処理）に溶射し、厚さ  
150～200 $\mu$ mの被覆を施した。

この結果、下記第3表に示す如く気孔量が約  
20%軽減し、約2倍の密着力向上が認められた。

第 3 表

(本発明例)

項 目		①	②	③
溶射材料	金 属 粉 (外 掛 配合vol%)	Cr (2)	Ti (2)	Ni (2)
	セラミック 粉	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NiO
皮膜の 鉱物相	主 成 分	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NiO
	副 成 分	Cr	Ti (tr)	Ni
皮膜の 熱処理	皮膜表面 温度(℃)	500	500	500
	基材保熱 温度(℃)	300	300	300
気 孔 量 比		85	80	83
密 着 力 比		193	205	190

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成るセラミック溶射材料及び事前処理を含む一連のセラミック溶射過程において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>もしくはNiO系の酸化物単体のセラミック粉末に、酸化物中の陽イオンと同一の金属元素粉末を、前記セラミック粉末100vol%に対して1～10vol%添加して成るセラミック溶射材料の溶射時あるいは／及び溶射直後に基材を550～200℃に保持しつつ、皮膜表面を1300℃未満で一旦加熱処理するものである為、皮膜の良好な結合状態が得られて密着性が良好となる。したがって、本発明によれば、耐熱性を著しく損うことがなく、密着性が良好で長寿命の被覆が達成でき、緻密化と結合力向上によって被覆、機能が向上でき、しかも熱処理によってさらに緻密で耐熱性の優れたセラミック被覆が達成できる等益するところ大なる発明である。

(比較例)

項 目		①	②	③
溶射材料	金 属 粉 (外 掛 配合vol%)	—	—	—
	セラミック 粉	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NiO
皮膜の 鉱物相	主 成 分	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NiO
	副 成 分	—	—	—
皮膜の 熱処理	皮膜表面 温度(℃)	200	200	200
	基材保熱 温度(℃)	—	—	—
気 孔 量 比		100	100	100
密 着 力 比		100	100	100

以上、本発明を実施例に則して種々説明したが、  
本発明の範囲内で種々の変更および改良を行ない  
得ることは当業者には明白である。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるセラミック溶射皮膜の積層形態（断面）図、第2図～第6図は従来例1～従来例5によるセラミック溶射皮膜の積層形態（断面）図である。

1はセラミック層、2は基材、3はアンダーコート層、10は疑似サーメット層。

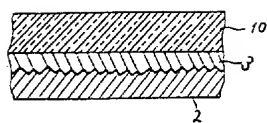
特許出願人 住友金属工業株式会社

代 理 人 溝 上 満

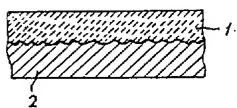
(ほか1名)



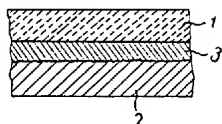
第 1 圖



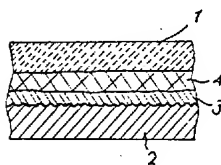
第 2 圖



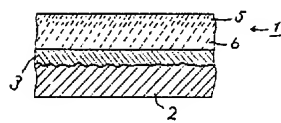
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖





**PAT-NO:** JP362297451A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 62297451 A  
**TITLE:** CERAMIC MATERIAL FOR THERMAL  
SPRAYING AND THERMAL  
SPRAYING METHOD  
**PUBN-DATE:** December 24, 1987

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NARITA, YUJI	
SUZUKI, TAKAO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SUMITOMO METAL IND LTD	N/A

**APPL-NO:** JP61141186  
**APPL-DATE:** June 16, 1986

**INT-CL (IPC):** C23C004/04 , C23C004/18

**US-CL-CURRENT:** 427/427

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To improve the heat resistance and adhesion of a formed film when a ceramic material obtd. by blending Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or NiO with a prescribed percentage of the same metallic element as the cation in the oxide is thermally sprayed,

by keeping a base material at a prescribed temp. and heating the surface of the resulting film to a prescribed temp.

CONSTITUTION: Powder of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $\text{NiO}$  and powder of the same metallic element as the cation in the oxide are prep'd. and 1~10vol% of the metallic element powder is added to 100vol% of the oxide ceramic powder to obtain a ceramic material for thermal spraying. When the ceramic material is thermally sprayed, a base material is kept at 550~200°C and the surface of the resulting film is heated once to <1,300°C during and/or immediately after the spraying.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio